

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-242432

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

|                          |       |          |     |        |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 2 F 1/1333           | 5 0 5 | 9225-2K  |     |        |
| C 0 9 D 183/04           | P M V | 8319-4 J |     |        |
| 185/00                   | P M W | 7308-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-29213

(22)出願日 平成5年(1993)2月18日

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社  
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 野上 達哉

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 酒井 里枝

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 細谷 猛

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用絶縁膜形成用塗布液

(57)【要約】

【構成】  $\text{Si}(\text{OR})_4$  をアルカリ性触媒存在下で加水分解して得られる溶液と、 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$  及び／または  $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$  の加水分解物と、アルミニウム塩と、析出防止剤とが均一に溶解して成る液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

(式中のR及びR<sup>3</sup>は炭素数1～5のアルキル基を、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を、nは0から2の整数を表す)、

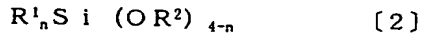
【効果】 本発明の塗布液は、撥水性の高いトリアルコキシシランをその組成に含んでいるにもかかわらず、ポリイミド配向膜の塗布性、密着性に優れ、機械的強度にも優れた絶縁膜を形成せしめる。また、被膜を液晶表示素子の絶縁膜として用いた場合、絶縁性が高く液晶素子の表示性能に悪影響を及ぼす事が無く、液晶表示素子用の絶縁膜として有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記一般式〔1〕



(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシシランを有機溶媒中でアルカリ性触媒の存在下で加水分解して得られる溶液と、下記一般式〔2〕



(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基、アリアル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0から2の整数を表す。)で示されるアルコキシシラン及び/又は下記一般式〔3〕



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシチタンの加水分解物と、アルミニウム塩と、析出防止剤とが有機溶媒に均一に混合されてなる液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

## 【請求項2】 下記一般式〔1〕

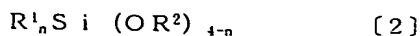


(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシシランを有機溶媒中でアルカリ触媒存在下で加水分解して得られる溶液が、動的光散乱法による粒子径が10nm～80nmの範囲である事を特徴とする請求項1記載の液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

## 【請求項3】 アルミニウム塩が、一般式〔1〕



(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシシラン、一般式〔2〕



(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基、アリアル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～5のアルコキシシランを表す)で示されるアルコキシシラン及び一般式〔3〕



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシチタンのアルコキシド化合物の総和に対して、モル比で0.05～1.0倍含まれる事を特徴とする請求項1及び請求項2記載の液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

【請求項4】 析出防止剤が、アルミニウム塩をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算し、その換算値に対して重量比で1倍以上含む事を特徴とする請求項1乃至請求項3記載の液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

【請求項5】 析出防止剤が、エチレングリコール、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド及びそれらの誘導体であることを特徴とする請求項1乃至請求項4記載の液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子の透明導電膜の絶縁保護膜に関するものである。更に詳しくは、液晶表示素子の透明導電膜に塗布し、加熱硬化する事により、絶縁性、表面硬度に優れた被膜を形成し、液晶表示素子の信頼性及び生産歩留りを向上させる塗布液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子の大型化に伴い、透明電極の絶縁、保護の目的で、酸化物被膜を形成する事が行われている。酸化物被膜の形成方法は、蒸着法、スパッタリング法等で代表される気相法と酸化物被膜形成用塗布液を用いる塗布法が知られているが、生産性、大型基板への被膜形成の容易さから、塗布法が多く用いられている。塗布液としては、テトラアルコキシシランの加水分解物及びその他の金属アルコキシドや金属キレート化合物との複合物が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】塗布法による絶縁被膜形成は、透明導電膜の抵抗変化、省エネルギー、ガラスの変形等の問題から、300℃以下の温度で加熱硬化することが望まれている。テトラアルコキシシランの加水分解物を塗布液として用いた場合、十分な塗膜硬度を得る為には、450℃以上の加熱が必要である。この欠点を改良する目的で、アセチルアセトナート化合物を用いる事が提案されている(特開平2-48403号)。しかし、アセチルアセトナート化合物はその配位子であるアセチルアセトンが塗膜中に残存し易く、得られる塗膜の絶縁性に劣り、且つ液晶素子の絶縁膜として用いた場合には、その塗膜上に塗布される配向膜形成用ポリイミドまたはポリアミック酸溶液(以下ポリイミド溶液と略する。)の塗布性に劣るという問題があった。又、特開平2-258646号には、アルミニウム塩を含むコーティング剤が提案されており、低温焼成で高い膜硬度と絶縁性を有し且つポリイミド溶液の塗布性に優れているが、形成されたポリイミド配向膜との密着力が十分でなく、ラビング工程でポリイミド配向膜が剥離する等の問題があった。

【0004】ガラス等無機材料に対するポリイミド配向膜の密着力は、化学的結合にはよらず、被塗布基材の凹凸表面との物理的効果、いわゆるアンカー効果による所が大きい。上記公知の塗布液を透明導電膜表面に塗布すると、本来透明導電膜表面が有していた微小な凹凸が塗膜によって埋められ平坦化される為、塗膜上に形成されるポリイミド配向膜の基板への密着力が低下する。

【0005】表面に凹凸を有した塗膜を形成し、その塗膜上に塗布される材料との密着力を向上させる目的で、アルコキシシランの加水分解により得られるシリカゾルとアルコキシシランよりなる塗布液が提案されているが、ポリイミド溶液の塗布性に劣り、塗膜上でポリイミド溶液がはじかれるという問題がある(特開平3-26

3476号)。一方、アセチルアセトナート化合物と無機化合物微粒子とからなる塗布液が提案されており(特開平4-247427号)、ポリイミド配向膜との密着力が改善されているが、やはりポリイミド溶液の塗布性に劣り、また残存するアセチルアセトンのため絶縁性に問題があり、十分満足するものでは無かった。

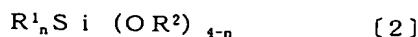
【0006】本発明は、低温焼成で絶縁性、表面硬度に優れ、且つポリイミド溶液の塗布性及びポリイミド配向膜の密着性に優れた、液晶表示素子の絶縁被膜として有用な硬化塗膜を与える、絶縁被膜形成用塗布液を提供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子絶縁被膜形成用塗布液は、下記一般式〔1〕



(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシシランを、有機溶媒中でアルカリ性触媒の存在下、加水分解して得られる溶液と、下記一般式〔2〕



(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0から2の整数を表す。)で示されるアルコキシシラン及び/又は下記一般式〔3〕



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表す)で示されるテトラアルコキシチタンの加水分解物と、アルミニウム塩と、析出防止剤とが有機溶媒に均一に混合されてなる絶縁被膜形成用塗布液に関する。

【0008】本発明に用いられるテトラアルコキシシランは一般式〔1〕で表され、Rは炭素数1～5のアルキル基を表すが、好ましくは、メチル基、エチル基である。又、アルコキシシランは一般式〔2〕で表され、R<sup>1</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、ビニル基、3-クロロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3-アミノプロピル基、3-メタクリルオキシプロピル基、フェニル基等が挙げられる。またR<sup>2</sup>は、炭素数1～5のアルキル基であるが、好ましくはメチル基及びエチル基である。nは0、1、2の整数を表す。

【0009】本発明に用いられるテトラアルコキシチタンは、一般式〔3〕で表され、R<sup>3</sup>は炭素数1～5のアルキル基であるが、好ましくは、エチル基、プロピル基、ブチル基である。本発明のアルミニウム塩は、被膜を低温硬化した場合の硬度向上の目的と、硬化塗膜へのポリイミド溶液の塗布性向上の目的で、用いられるが、アルミニウム塩としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、スルファミン酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム及びそれらの

塩基性塩等が挙げられる。上記アルミニウム塩は、上記式〔1〕、式〔2〕及び式〔3〕のアルコキシ化合物の総和に対して、モル比で、0.05～1.0倍モルの範囲で用いられる。

【0010】本発明に用いられる析出防止剤は、上記アルミニウム塩が塗膜乾燥時に結晶化し塗膜表面に析出する事を防ぐ目的で用いられる。析出防止剤としては、エチレングリコール、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド及びそれらの誘導体が、1種以上用いられ、その使用量は、アルミニウム塩をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して、重量比でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し少なくとも1以上用いられる。

【0011】本発明の塗布液に含まれる一般式〔1〕のテトラアルコキシシランの加水分解溶液は、アルカリ触媒の存在下、有機溶媒中で加水分解する事により得られる。一般式〔1〕のテトラアルコキシシランの加水分解は、テトラアルコキシシランに対して3～20倍モルの水を用いて行われる。触媒として用いられるアルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アルキルアミン等、塩基性を示すものであれば制限は無いが、液晶表示素子に用いる事を考慮した場合、アンモニア、アルキルアミン等のアミン類が好適である。アルカリ触媒は、テトラアルコキシシランに対して、1～20モル%の範囲で用いられる。

【0012】加水分解は、テトラアルコキシシランをSiO<sub>2</sub>に換算して、SiO<sub>2</sub>分が1～8重量%の範囲で含まれる濃度で行われる。反応終了後、必要に応じて濃縮することは差し支えない。

【0013】加水分解の際用いられる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられ、それらを1種もしくは2種以上混合して用いられるが、水、テトラアルコキシシランの溶解性を考慮し、アルコール類、グリコール類及びその誘導体類、N-メチルピロリドン等が好ましい。また必要に応じて、反応終了後、反応に用いた溶媒を上記した溶媒に蒸留置換する事は差し支えない。

【0014】加水分解の為の水の添加は通常室温で行われるが、必要に応じて加熱下に行っても良い。

【0015】本発明の塗布液に含まれる、一般式〔1〕のテトラアルコキシシランをアルカリ触媒の存在下、有機溶媒中で加水分解する事により得られる加水分解溶液は、加水分解生成物として粒子状のシリカを生成する

が、その大きさは動的光散乱法による粒子径が10～80nmの範囲である事が好ましい。本発明の塗布液に含まれる一般式〔2〕のアルコキシシラン加水分解物は、上記アルコキシシランを酸触媒の存在下又は、アルミニウム塩の存在下、有機溶媒中、加水分解することにより得られる。アルコキシシランの加水分解は、アルコキシシランの全アルコキシド基のモル数に対して、0.5～2.5倍モルの水によって行われる。アルミニウム塩が含水塩である場合には、その水分も上記加水分解に用いられる水の量に算入される。

【0016】アルミニウム塩とアルコキシシランの加水分解物との混合は、上記した如く、アルコキシシランの加水分解時に混合されていても良いし、アルコキシシランの加水分解終了後混合しても、何方でも良い。加水分解の際用いられる有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられ、それらを1種もしくは2種以上混合して用いられるが、転写印刷、スピンコート等の塗布法を考慮した場合、沸点120℃以上の、グリコール類及びグリコールエーテル類が好ましい。

【0017】加水分解反応は通常室温で行われるが、必要に応じて加熱下に行っても差し支えない。一般式

〔2〕のアルコキシシランの加水分解溶液は、アルコキシシランを $\text{SiO}_2$ 、アルミニウム塩を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に換算し、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 分を固形分として1～15重量%の範囲に含む事が好ましい。

【0018】本発明に用いられる一般式〔3〕に示されるテトラアルコキシチタンは、式〔2〕のアルコキシシランの加水分解時に、アルコキシシランと共存させても良いが、式〔2〕のアルコキシシランの加水分解溶液をテトラアルコキシチタンの有機溶媒溶液に加える事によって、保存安定性に優れた塗布液とする事ができる。式〔2〕のアルコキシシランの加水分解溶液には、式〔1〕のテトラアルコキシシランのアルカリ触媒下での加水分解溶液が含まれていても問題はない。

【0019】勿論、式〔2〕のアルコキシシランの加水分解溶液をテトラアルコキシチタンの有機溶媒溶液に加えた後、式〔1〕のテトラアルコキシシランの加水分解溶液を加えても差し支えない。式〔2〕のアルコキシシラン成分を含まない場合には、テトラアルコキシチタンの有機溶媒溶液に、水、アルミニウム塩、析出防止剤の混合溶液を加えたのち、式〔1〕のテトラアルコキシシランの加水分解溶液が加えられる。またテトラアルコキ

シチタンを含む塗布液の保存安定性を更に高める目的で、テトラアルコキシチタンをエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類と一部エステル交換反応を行った後、上記した方法によりアルコキシシラン類の加水分解溶液と混合することは好ましい。

【0020】上記混合により本発明の塗布液は得られるが、この混合後、熟成の目的で50℃以上150℃以下の温度で加熱しても差し支え無い。また、塗布液の高沸点化、高粘度化の目的で、混合終了後副生する低沸点のアルコール類を留去する事もできる。本発明の塗布液に含まれる式〔1〕のテトラアルコキシシラン成分、式〔2〕のアルコキシシラン成分、式〔3〕のテトラアルコキシチタン成分、及びアルミニウム塩成分〔A1〕の組成比はモル比で、〔1〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕が0.05～0.9、〔2〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕が0～0.95、〔3〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕が0～0.95になる。

【0021】式〔1〕及び式〔2〕のアルコキシシランの総和を $\text{SiO}_2$ に、アルミニウム塩を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に、式〔3〕のテトラアルコキシチタンを $\text{TiO}_2$ に換算し、 $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ を固形分として、本発明の塗布液の固形分は、1～15重量%の範囲が好ましい。本発明の液晶表示素子用絶縁膜形成用塗布液は、ディッピング、スピンコート、転写印刷、刷毛塗り、ロールコート、スプレー等通常使用される塗布法に適用される事ができ、そしてその塗膜を乾燥後、100℃以上の温度で加熱する事により、ポリイミド溶液の塗布性及びポリイミド配向膜の密着性に優れ、絶縁性に優れた高硬度の硬化被膜を得ることができる。

【0022】

【作用】本発明に用いられるテトラアルコキシシランのアルカリ触媒存在下での加水分解溶液に、10～80nmの動的光散乱法による粒子径を有する事が好ましい。粒子径が10nm以下では、これを用いて得られる塗布液から得られる液晶表示素子用絶縁硬化被膜表面の凹凸が小さく、その被膜上に形成されるポリイミド配向膜の密着力が十分でない。一方、粒子径が80nmを超えても、ポリイミド配向膜との密着力はそれ以上向上せず、硬化被膜の均一性が低下し、さらに塗布液中の異物を濾過する際に、フィルターの目詰まりが起こり好ましくない。

【0023】テトラアルコキシシランのアルカリ触媒存在下での加水分解に際しては、テトラアルコキシシランに対して、3倍モルより少ない水を用いた場合には、得られる加水分解溶液には粒子形状を有する生成物が生成せず、一方20倍モルを超えると粒子形状のコントロールが困難になり、しかも反応が不均一になりやすい。

【0024】アルカリ触媒が、テトラアルコキシシランに対して1モル%より少ないと、粒子径が小さくなるばかりか加水分解溶液の安定性が低下し、ゲル化を引き起

こし好ましくない。一方 20 モル% を越えると粒子径が大きくなり不均一になり、粒子成分の沈降等が起こり好ましくない。テトラアルコキシシランのアルカリ触媒存在下での加水分解の際の濃度が、テトラアルコキシシランを  $\text{SiO}_2$  に換算し、 $\text{SiO}_2$  分が 1 重量% より少ないと、粒子成長の速度が遅く経済的で無く、しかも得られる粒子成分の粒子径が小さい。一方、8 重量% 以上では粒子形状のコントロールが困難になり、しかも部分的にゲル状物が生成し、これを用いた塗布液からは均一な硬化被膜が得難い。

【0025】式〔2〕のアルコキシシラン及び／又は式〔3〕のテトラアルコキシチタンの加水分解の際に用いられる水は、アルコキシド化合物の全アルコキシド基に対して、モル比で 0.5 倍より少ないと、加水分解が不十分となり、アルコキシド化合物のモノマーが多量に残り、これを用いて得られる塗布液の成膜性が悪くなり、得られる硬化被膜の機械的強度も向上しない。反対に 2.5 倍より多いと、塗布液の貯蔵安定性が乏しくなり、塗布液の粘度増加、ゲル化等を引き起こす。

【0026】本発明に用いられるアルミニウム塩は、式〔1〕、式〔2〕及び式〔3〕のアルコキシド化合物の総和に対してモル比で 0.05 倍モルより少ないと、塗膜を 300℃ 以下の低温で硬化した場合の硬化被膜の機械的強度が低い上、ポリイミド溶液の塗布性に劣る。一方、1.0 倍より多く用いても、硬化被膜の機械的強度、配向膜塗布性が向上しないばかりか、硬化被膜の耐薬品性が低下する。また析出防止剤は、アルミニウム塩を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に換算して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して重量比で 1 倍より少ないと、塗膜乾燥時のアルミニウム塩の結晶析出防止効果が少なく、アルミニウム塩の結晶化が起こり、塗膜が白濁し均一な硬化被膜が得られない。

【0027】本発明に用いられる式〔1〕のテトラアルコキシシランは、式〔1〕、式〔2〕及び式〔3〕のアルコキシド化合物及びアルミニウム塩〔A1〕の総和に対してモル比で〔1〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕が、0.05 より少ないと、ポリイミド配向膜との密着力に劣る。反対に 0.9 より多いと得られる硬化被膜の機械的強度低下し、かつ耐薬品性も劣る。式〔2〕のアルコキシシラン及び式〔3〕のテトラアルコキシチタンは、これらを用いる事により、得られる硬化被膜の機械的強度、耐薬品性、絶縁性等が向上する。特にテトラアルコキシチタンはこれを用いる事により、得られる硬化被膜の屈折率や誘電率を用途に応じて高くする事ができる。一方モル比で〔2〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕及び〔3〕／〔1〕＋〔2〕＋〔3〕＋〔A1〕が 0.95 より多くなると、ポリイミド配向膜との密着力が低下する。

【0028】式〔1〕及び式〔2〕のアルコキシシランを  $\text{SiO}_2$  に、アルミニウム塩を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に、式〔3〕のテトラアルコキシチタンを  $\text{TiO}_2$  に換算し、 $\text{SiO}_2$

＋ $\text{TiO}_2$ ＋ $\text{Al}_2\text{O}_3$  を固形分として、本発明の塗布液の固形分が、1 重量% より少ないと一回の塗布により得られる塗膜の厚みが薄く、所定の厚みを得るために他数回の塗布が必要となり効率的で無い。一方、15 重量% を越えると、一回の塗布により得られる塗膜の厚みが厚くなり均一な被膜を得ることが困難となり、塗布液の貯蔵安定性が乏しくなり、塗布液の粘度増加、ゲル化等を引き起こす。

【0029】

【実施例】

(塗布液の製造)

実施例 1

(a) テトラアルコキシシランとして、テトラエトキシシラン 20.8 g をエタノール 50 g に混合した溶液に、水 5.4 g とアルカリ触媒として 28% アンモニア水溶液 0.6 g をエタノール 23.2 g に溶解、混合した溶液を、室温で、攪拌しながら混合した。約 30 分後、液はコロイド色を呈し始め、粒子状生成物の生成が確認された。そのまま室温で 24 時間攪拌を続け、固形分 6 重量% のアルカリ触媒加水分解溶液とした（以下、A 液と略称する）。

【0030】このものの動的光散乱法による粒子径は（以下特に断らないかぎり粒子径とする）、20 nm であった。

(b) アルコキシシランとして、テトラエトキシシラン 8.6 g とメチルトリエトキシシラン 7.3 g をヘキシレングリコール 40 g に溶解、混合した。これに硝酸アルミ 9 水和物 7.7 g と水 4.4 g と析出防止剤としてエチレングリコール 10 g をヘキシレングリコール 22 g に溶解した溶液を、攪拌しながら室温に加え、均一に混合し、加水分解を行い固形分 6 重量% の加水分解溶液を得た（以下、B 液と略称する）。

塗布液：A 液 50 g と B 液 50 g とを室温で混合し、固形分 6 重量% の塗布液とした。

【0031】実施例 2

(c) 実施例 1 の (a) において、添加する水の量 5.4 g を 9.0 g とした以外は同様に操作し、固形分 6 重量% のアルカリ触媒加水分解溶液を得た（C 液と略称する）。得られた溶液の粒子径は 30 nm であった。

塗布液：C 液 50 g と実施例 1 の B 液 50 g とを室温で混合し、固形分 6 重量% の塗布液とした。

【0032】実施例 3

(d) 実施例 1 の (a) において、添加する水の量を 18 g とした以外は同様操作して、固形分 6 重量% のアルカリ触媒加水分解溶液を得た（D 液と略称する）。得られた溶液の粒子径は 50 nm であった。

塗布液：D 液 50 g と実施例 1 の B 液 50 g とを室温で混合し、固形分 6 重量% の塗布液とした。

【0033】実施例 4

(e) 実施例 1 の (b) において、アルコキシシランとしてテ

トラエトキシシランのみを用いた以外は同様に操作して、固形分6重量%の加水分解溶液を得た（E液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液50gとE液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0034】実施例 5

(f)実施例1の(b)において、アルコキシシランとしてメチルトリエトキシシランのみを用いた以外は同様に操作して、固形分6重量%の加水分解溶液を得た（F液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液50gとF液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0035】実施例 6

(g)実施例1の(a)において、テトラアルコキシシランとして、テトラブトキシシランを23.6g用いた以外は同様に操作して、固形分6重量%の加水分解溶液を得た（G液と略称する）。得られた溶液の粒子径は40nmであった。

(h)実施例1の(b)において、アルコキシシランとして、テトラブトキシシラン9.7gとメチルトリメトキシシラン5.6gを用いた以外は同様に操作して、固形分6重量%の加水分解溶液を得た（H液と略称する）。

塗布液：G液50gとH液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0036】実施例 7

(i)実施例1の(b)において、アルコキシシランとしてテトラメトキシシラン6.3gとメチルトリメトキシシラン5.6gを用いた以外は同様に操作して、固形分6重量%の加水分解溶液を得た（I液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液50gとI液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0037】実施例 8

(j)実施例1の(b)において、アルコキシシランとしてトラエトキシシラン13.3gをヘキシレングリコール30gに溶解、混合した。これに硝酸アルミ9水和物16gと水3.4gと析出防止剤としてエチレングリコール10gをヘキシレングリコール17.4gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温で加え、均一に混合し、加水分解を行い固形分6重量%の加水分解溶液を得た（J液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液50gとJ液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0038】実施例 9

塗布液：実施例1のA液20gとB液80gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0039】実施例 10

塗布液：実施例1のA液80gと実施例8のJ液20gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0040】実施例 11

(k)実施例1のA液50gにプロピレングリコール4

6.1gを加え、60℃で減圧下にエタノールを留去し、溶媒置換を行い、固形分6重量%の25nmの粒子径を有する粒子状シリカ分散液を得た（K液と略称する）。

塗布液：K液50gと実施例1のB液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0041】実施例 12

(l)テトライソプロポキシチタン12.4gをプロピレングリコール25gに混合、攪拌した。混合液の液温は25℃から40℃に発熱し、チタン化合物の結晶が析出し、スラリー状となった。テトラエトキシシラン3.0gとメチルトリエトキシシラン2.6gをブチルセロソルブ30gに溶解、混合した溶液に、水1.3gと硝酸アルミニウム9水和物5.6gと析出防止剤としてN-メチルピロリドン10gをヘキシレングリコール10.1gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温で加えた。この溶液を上記のテトライソプロポキシチタンのプロピレングリコールスラリー溶液に室温で、攪拌しながら加えた。混合後、溶液は析出物が溶解し、淡黄色の透明溶液となり、固形分6重量%のチタン含有加水分解溶液を得た（L液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液30gとL液70gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0042】実施例 13

(m)テトライソプロポキシチタン17.3gをヘキシレングリコール24.9gに混合、攪拌した。混合液の液温は25℃から40℃に発熱した。テトラエトキシシラン1.4gをブチルセロソルブ20gに溶解、混合した溶液に、水1.2gと硝酸アルミニウム9水和物5.2gと析出防止剤としてジメチルホルムアミド10gをヘキシレングリコール20gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温で加えた。この溶液を上記のテトライソプロポキシチタンのヘキシレングリコール溶液に室温で、攪拌しながら加えた。混合後、溶液は淡黄色の透明溶液となり、固形分6重量%のチタン含有加水分解溶液を得た（M液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液20gとM液80gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0043】実施例 14

(n)テトライソプロポキシチタン18.8gをヘキシレングリコール24.9gに混合、攪拌した。混合液の液温は25℃から40℃に発熱した。この溶液に水1.2gと硝酸アルミニウム9水和物5.1gと析出防止剤としてエチレングリコール10gをエタノール40gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温で加え、黄色のチタン加水分解溶液を得た（N液と略称する）。

塗布液：実施例1のA液20gとN液80gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0044】比較例 1

アルコキシシランとして、テトラエトキシシラン8.6

gとメチルトリエトキシシラン7.3gをヘキシレングリコール40gに溶解、混合した。これに硝酸アルミ9水和物7.7gと水4.4gと析出防止剤としてエチレングリコール10gをヘキシレングリコール22gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温に加え、均一に混合し加水分解を行い固形分6重量%の塗布液を得た。

#### 【0045】比較例 2

アルコキシシランとして、テトラエトキシシラン8.6gヘキシレングリコール20gに溶解、混合した。これに酸触媒として硝酸1.0gと水2.2gとエチレングリコール5gをヘキシレングリコール15gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温に加え、均一に混合し加水分解を行い固形分6重量%の加水分解溶液を得た。これに実施例1のA液50gを加え、固形分6重量%の塗布液を得た。

#### 【0046】比較例 3

アルコキシシランとして、テトラエトキシシラン4.3gとメチルトリエトキシシラン3.6gをヘキシレングリコール20.7gに溶解、混合した。これに酸触媒として硝酸1.0gと水2.2gとエチレングリコール5gをヘキシレングリコール15gに溶解した溶液を、攪拌しながら室温に加え、均一に混合し加水分解を行い固形分6重量%の加水分解溶液を得た。これに実施例1のA液50gを加え、固形分6重量%の塗布液を得た。

#### 【0047】比較例 4

(アセチルアセトネートチタニウムの合成) テトラインプロボキシチタン28.4gをイソプロパノール30gに溶解し、そこへアセチルアセトン22gをイソプロパノール19.6gに溶解した溶液を室温で滴下する事によって、アセチルアセトネートチタニウム溶液を得た。このものは、固形分として、 $TiO_2$ を6重量%含んでいる。

(塗布液の製造) 上記アセチルアセトネートチタニウム溶液100gに、比較例2のテトラエトキシシランの固形分6重量%の加水分解溶液を100g加え、チタン含有加水分解液とした。この加水分解溶液50gに実施例1のA液50gを加え、固形分6重量%の塗布液を得た。

#### 【0048】比較例 5

テトラアルコキシシランとして、テトラエトキシシラン20.8gをエタノール50gに混合した溶液に、水2.7gとアルカリ触媒として28%アンモニア水溶液0.6gをエタノール25.9gに溶解、混合した溶液を、室温で攪拌しながら混合した。そのまま室温で24時間攪拌を続け、固形分6重量%のアルカリ触媒加水分解溶液とした。このものの粒子径は、測定できなかった。

【0049】この加水分解溶液50gと実施例1のB液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0050】比較例 6

テトラアルコキシシランとして、テトラエトキシシラン20.8gをエタノール50gに混合した溶液に、水5.4gとアルカリ触媒として28%アンモニア水溶液1.8gをエタノール22gに溶解、混合した溶液を、室温で攪拌しながら混合した。30分後溶液はコロイド色を呈し始め、そのまま室温で24時間攪拌を続け、乳白色の固形分6重量%のアルカリ触媒加水分解溶液とした。このものの粒子径は、120nmであった。

【0051】この加水分解溶液50gと実施例1のB液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

#### 【0052】比較例 7

テトラアルコキシシランとして、テトラエトキシシラン10.4gをエタノール100gに混合した溶液に、水54gとアルカリ触媒として28%アンモニア水溶液0.6gをエタノール35gに溶解、混合した溶液を、室温で攪拌しながら混合した。30分後溶液はコロイド色を呈し始め、そのまま室温で24時間攪拌を続け、乳白色の固形分3重量%のアルカリ触媒加水分解溶液とした。このものの粒子径は、180nmであった。

【0053】この加水分解溶液50gと実施例1のB液50gとを室温で混合し、固形分4.5重量%の塗布液とした。

#### 【0054】比較例 8

テトラアルコキシシランとして、テトラエトキシシラン20.8gをエタノール50gに混合した溶液に、水5.4gとアルカリ触媒として28%アンモニア水溶液0.03gをエタノール23.8gに溶解、混合した溶液を、室温で攪拌しながら混合した。そのまま室温で24時間攪拌を続け、固形分6重量%のアルカリ触媒加水分解溶液とした。このものの粒子径は、測定できなかった。

【0055】この加水分解溶液50gと実施例1のB液50gとを室温で混合し、固形分6重量%の塗布液とした。

【0056】(被膜試験例) 実施例及び比較例で得られた塗布液を、孔径0.4 $\mu$ のメンブランフィルターを用いて濾過した後、透明導電膜としてITO膜を全面にスパッタリングにより成膜した厚さ1.1mmのガラス基板に、スピンコーターを用い回転数4000rpmで20sec回転させ、成膜した。ホットプレート上で60℃で3分乾燥したのち、クリーンオープンで200℃で30分加熱し、硬化被膜とし、被膜物性を測定した。尚、実施例1の塗布液から得られた硬化被膜表面、比較例1から得られた硬化被膜表面及びITO表面の凹凸を原子間力走査型トンネル顕微鏡測定した結果を図1に示す。

【0057】更に、得られた硬化塗膜上へ、ポリイミド配向膜(日産化学工業株式会社製商品名サンエバー SE-150)をスピンコートし、ポリイミド溶液の塗布



性を観察した。塗布後、ホットプレート上で80℃で3分乾燥後、クリーンオープンで250℃で60分加熱し、ポリイミド配向膜の密着性を検討した。被膜について試験した、表-1記載の項目について説明する。

【0058】濾過性：47mmφのフィルターを用い塗布液の濾過を行い、濾過量が100ml以下の場合は×、100～300mlの場合は△、300ml以上の場合は○した。

硬度：加熱硬化後の被膜をJIS K5400 鉛筆硬度試験法により表面硬度を測定した。

【0059】誘電率：硬化被膜表面に電極としてアルミ

表-1 塗膜試験例

| ■塗布液   | ■濾過性 | ■硬度 | ■屈折率  | ■誘電率 | ■ポリイミド配向膜 |
|--------|------|-----|-------|------|-----------|
| ■      | ■    | ■   | ■     | ■    | ■塗布性 ■密着性 |
| ■実施例1  | ■○   | ■9H | ■1.44 | ■4.2 | ■○ ■9H    |
| ■実施例2  | ■○   | ■9H | ■1.43 | ■4.2 | ■○ ■9H    |
| ■実施例3  | ■△   | ■8H | ■1.41 | ■4.4 | ■○ ■9H    |
| ■実施例4  | ■○   | ■9H | ■1.45 | ■4.5 | ■○ ■9H    |
| ■実施例5  | ■○   | ■8H | ■1.42 | ■4.1 | ■○ ■9H    |
| ■実施例6  | ■○   | ■9H | ■1.44 | ■4.2 | ■○ ■9H    |
| ■実施例7  | ■○   | ■9H | ■1.44 | ■4.2 | ■○ ■9H    |
| ■実施例8  | ■○   | ■9H | ■1.46 | ■4.7 | ■○ ■9H    |
| ■実施例9  | ■○   | ■9H | ■1.45 | ■4.2 | ■○ ■8H    |
| ■実施例10 | ■○   | ■8H | ■1.40 | ■4.5 | ■○ ■9H    |
| ■実施例11 | ■○   | ■9H | ■1.42 | ■4.2 | ■○ ■9H    |
| ■実施例12 | ■○   | ■9H | ■1.71 | ■13  | ■○ ■9H    |
| ■実施例13 | ■○   | ■9H | ■1.90 | ■25  | ■○ ■8H    |
| ■実施例14 | ■○   | ■9H | ■2.05 | ■33  | ■○ ■8H    |
| ■比較例1  | ■○   | ■9H | ■1.43 | ■4.2 | ■○ ■2H    |
| ■比較例2  | ■○   | ■5H | ■1.41 | ■4.3 | ■△ ■8H    |
| ■比較例3  | ■○   | ■4H | ■1.42 | ■4.2 | ■×        |
| ■比較例4  | ■○   | ■7H | ■1.74 | ■14  | ■△ ■8H    |
| ■比較例5  | ■△   | ■8H | ■1.42 | ■4.1 | ■○ ■3H    |
| ■比較例6  | ■×   | ■7H | ■1.41 | ■4.3 | ■○ ■9H    |
| ■比較例7  | ■○   | ■9H | ■1.43 | ■4.1 | ■○ ■3H    |
| ■比較例8  | ■○   | ■9H | ■1.42 | ■4.1 | ■○ ■3H    |

【0061】

【発明の効果】本発明の塗布液は、撥水性の高いトリアルコキシシランをその組成に含んでいるにも係わらず、ポリイミド配向膜の塗布性に優れ、機械的強度に優れた絶縁被膜を形成せしめる。また、被膜を液晶表示素子の絶縁膜として用いた場合、絶縁性が高く液晶素子の表示

ニウムを蒸着し、LCRを用いて印加電圧1V、周波数1kHzの条件で測定した。

屈折率：シリコン基板上に塗布液を成膜し、エリブソメーターを用い測定した。

配向膜塗布性：硬化被膜へのポリイミド溶液の塗布性を目視により観察した。塗布性が良好な場合は○、一部はじき、ピンホールが発生した場合は△、不良な場合は×で表す。

【0060】配向膜密着性：硬化被膜上に成膜したポリイミド配向膜をJIS K5400鉛筆硬度試験法に準拠し塗膜剥離を測定した。

性能に悪影響を及ぼす事が無く、液晶表示素子用の絶縁膜として有用である。

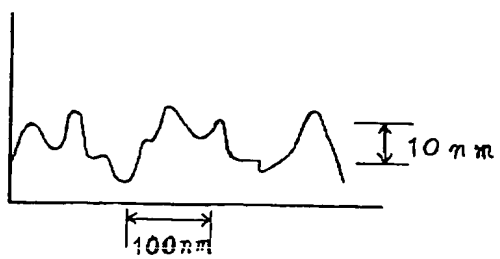
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の塗膜表面凹凸を示す。

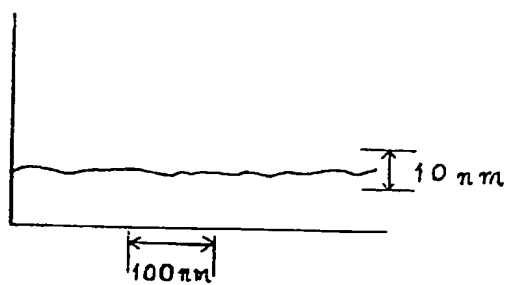
【図2】比較例1の塗膜表面凹凸を示す。

【図3】塗布液を塗布する前のITO表面凹凸を示す。

【図1】



【図2】



【図3】

